

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-224461

(43)Date of publication of application : 03.09.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 04-028492

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 14.02.1992

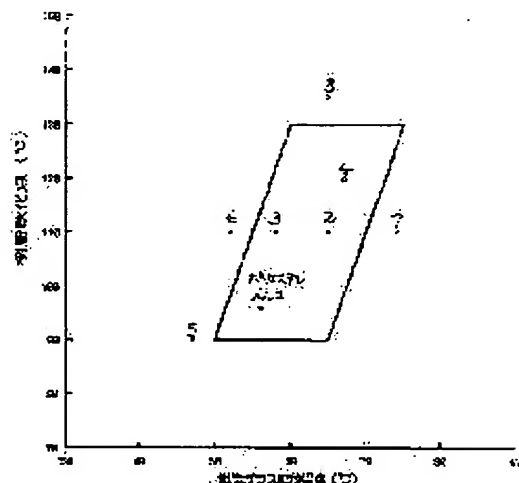
(72)Inventor : SATO YUKIHIRO  
YUSHINA HEIHACHI  
KAMOSHITA YASUO  
ODA HIROBUMI

## (54) NONMAGNETIC ONE-COMPONENT TONER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner which maintains the initial characteristics even for continuous use, does not cause the aggregation of toner, changes in electrification property, or toner filming, and has good fixing property, excellent transparency and rigidity, good hue and saturation without influenced by timewise or environmental change.

CONSTITUTION: This nonmagnetic one-component toner is used for picture forming method in which a thin layer toner is supplied to a latent image carrier to develop the latent image. The toner contains a coloring agent and a polyester resin. The polyester resin has physical properties within the region surrounded by straight lines expressed by formulae I-IV (I:  $Sp=4Tg-110$ , II:  $Sp=4Tg-170$ , III:  $Sp=90$ , IV:  $Sp=130$ ) when the glass transition point( $Tg$ ) and the softening point( $Sp$ ) are variables of x-axis and y-axis. Further the surface of the toner particle contains one or more kinds of fine particle additives.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3287000

[Date of registration]

15.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-224461

(43)公開日 平成5年(1993)9月3日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

9/08

G 0 3 G 9/ 08

3 3 1

3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-28492

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 佐藤 幸弘

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72)発明者 油科 平八

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72)発明者 嶋下 康夫

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

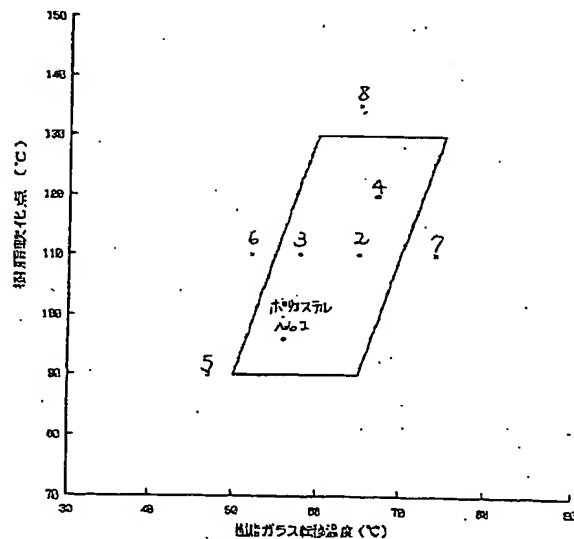
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非磁性一成分トナー

(57)【要約】 (修正有)

【構成】薄層化させたトナーを潜像担持体に供給して潜像を現像する画像形成方法において使用する非磁性一成分トナーであって、トナーは着色剤及びポリエステル樹脂を含有し、ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度( $T_g$ )をx軸の変数、軟化点( $S_p$ )をy軸の変数とした時、式①～④で表される直線で囲まれる範囲内の物性を有するものであって、さらにトナーの粒子表面に1種以上の微粒子添加剤を含有して成る非磁性一成分トナー。  
 式①  $S_p = 4T_g - 110$ 、式②  $S_p = 4T_g - 170$ 、式③  $S_p = 90$ 、式④  $S_p = 130$

【効果】上記トナーは連続使用時にも、初期の特性を維持し、トナーの凝集や帯電性の変化を起こさず、トナーフィリングを発生しない。定着特性が良好で、経時変化や環境変化に対して影響を受けず、透明性や堅牢性に優れ、良好な色相・彩度を有する。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄層化させたトナーを潜像担持体へ供給して潜像を現像する画像形成方法において使用する非磁性一成分トナーであって、該トナーは少なくとも着色剤及びポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂は、そのガラス転移温度（ $T_g$ ）をx軸の変数とし、軟化点（ $S_p$ ）をy軸の変数としてxy座標にプロットした時、下記の式①～④で表される直線で囲まれる範囲内の物性を有するものであって、さらに該トナーの粒子の表面に少なくとも1種の微粒子添加剤を含有して成ることを特徴とする非磁性一成分トナー。

$$\text{式① } S_p = 4 T_g - 110$$

$$\text{式② } S_p = 4 T_g - 170$$

$$\text{式③ } S_p = 90$$

$$\text{式④ } S_p = 130$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真などの分野に用いられる非磁性一成分現像法におけるトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法は米国特許第2297691号、特公昭42-23910号公報および特公昭43-24748号公報などに種々開示されている通り、一般には光導電物質を含む感光体上に種々の手段により静電荷の電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで粉像として現像し必要に応じて紙などに該粉像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着するのである。

【0003】 また、近年、分光された光で露光して原稿の静電潜像を形成せしめ、これを各色のカラートナーで現像して色付きの複写画像を得、あるいは各色の複写画像を重ね合わせてフルカラーの複写画像を得るカラー複写の方法が実用化され、これに用いるカラートナーとしてバインダー樹脂中に各色の染料および／または顔料を分散せしめてなるイエロー、マゼンタ、シアンなどのカラートナーが製造されている。

【0004】 トナーの現像方法としては、装置の小型化、メンテナンスの簡略化、カラー化への対応などのために、最近、非磁性一成分現像法が採用されつつある。非磁性一成分現像法にはタッチダウン法などの接触現像法とプロジェクション法などの飛翔現像法とが公知であるが、いずれにしても現像スリーブ上に非磁性トナーを弾性ブレード等の塗布部材によって薄層で均一に塗布することがポイントである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、非磁性一成分現像法では、一般に、トナーへの帯電性の付与方法が、上記のように薄層化されたトナーと現像スリーブや弾性ブレードなどとの接触によるものにならざるを得ないので、トナーに対する機械的なストレスは極めて大きく、

特に連続使用時などにおいては発生する摩擦熱によって、トナーが凝集したり固化したりする場合が少なくなる。このような現象は、最終的には現像スリーブや弾性ブレードへのトナー凝集塊の融着を引き起こし、致命的な画像欠陥となって現れる。

【0006】 この問題を解決するために、たとえば微粒子シリカなどの外添剤をトナー粒子表面にまぶしてトナー粒子を非粘着化し、粒子の凝集などを改善する方法も提案されている。しかし、この方法では現像器内での長期間の攪拌により、上記外添剤微粒子のトナー表面からの脱落や飛散、あるいはトナー粒子内への埋没などが起こるなど、初期の特性を維持できないため耐久性の面で不十分であった。結局、上記した問題は、非磁性一成分トナーにおいては主としてトナー用バインダー樹脂の特性の面からの改良が必要と考えられ、従来より抜本的な解決が望まれていた。

【0007】 また、カラートナーの場合、樹脂として上記の問題をクリアするとともに画像の光沢性や透明性などの諸要求性能も満足するものである必要があった。

本発明は上記した現状に鑑み、その課題を解決すべくなされたものであって、その目的は以下のような性能を有することにより、結果として経時安定性や耐久性などに優れた非磁性一成分現像方式による画像形成方法を提供することにある。

【0008】 ① トナーの凝集塊が発生しにくい。

② 感光体、現像スリーブ、弾性ブレードなどへの融着が少ない。

③ 流動性が良く、トナーの搬送性が高い。

④ 高温高湿環境下でもトナーの凝集・融着が発生しにくい。

⑤ 定着時のオフセット現象が発生せず、定着強度も高い。

⑥ カラートナーとしての光沢性、透明性などに優れる。

⑦ 連続使用や長期の使用においても画質の変化が少ない。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる目的を達成すべく鋭意検討した結果、非磁性一成分現像方式による画像形成方法において、特定の熱的特性を有するポリエステル樹脂をバインダー樹脂とするトナーを用い、その表面に微粒子添加剤を配すると上記目的を満足し得ることを見いだし本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、薄層化させたトナーを潜像担持体へ供給して潜像を現像する画像形成方法において使用する非磁性一成分トナーであって、前記トナーは着色剤およびポリエステル樹脂を含有し、該ポリエステル樹脂は、そのガラス転移温度（ $T_g$ ）をx軸の変数とし、軟化点（ $S_p$ ）をy軸の変数としてxy座標にプロットした時、下記の式①～④で表される直線で囲まれる範囲内の物性を

(3)

3

有するものであって、さらに該トナーの粒子の表面に少なくとも1種の微粒子添加剤を含有して成ることを特徴とする非磁性一成分トナーに存する。

【0010】式①  $S_p = 4T_g - 110$

式②  $S_p = 4T_g - 170$

式③  $S_p = 90$

式④  $S_p = 130$

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる非磁性トナーは、着色剤、帯電制御剤、ポリエステル樹脂などを構成成分とする。

【0011】本発明に係わる非磁性トナーに含有される着色剤としては、任意の適当な顔料や染料が使用される。たとえば、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、アントラキノン染料、モノアゾおよびジスアゾ系染料など従来公知のいかなる染料をも単独あるいは混合して使用し得る。これらの着色剤は、バインダー樹脂100重量部に対して好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは2~10重量部の範囲で用いられる。

【0012】帯電制御剤としては、公知のものがすべて使用可能である。たとえば、正帯電性用としてニグロジン染料、アミノ基含有ビニル系コポリマー、四級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂などがあり、負帯電性用としてクロム、亜鉛、鉄、コバルト、アルミニウムなどの金属を含有する含金属アゾ染料、サリチル酸もしくはアルキルサリチル酸の前記した金属との塩、金属錯体などが知られている。使用量としては、樹脂100重量部に対し0.1~25重量部がよく、より好ましくは1~15重量部がよい。この場合、帯電制御剤は樹脂中に添加してもよく、またトナー粒子表面に付着させた形で用いてもよい。

【0013】これらの帯電制御剤のうち、そのトナーに対する帯電賦与能力やカラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないし淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正帯電性用としてはアミノ基含有ビニル系コポリマーおよび/または四級アンモニウム塩化合物が好ましく、負帯電性用としては、サリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどの金属塩、金属錯体が好ましい。

【0014】これらのうち、アミノ基含有ビニル系コポリマーとしては、たとえばN、N-ジメチルアミノメチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノメチルアクリレートなどのアミノアクリレート類とスチレン、メチルメタクリレートなどとの共重合樹脂が挙げられる。また四級アンモニウム塩化合物としては、たとえばテトラエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライドとナフトールスルホン酸との造塩化

4

合物などが挙げられる。正帯電性トナー用としては、以上のアミノ基含有ビニル系コポリマーと四級アンモニウム塩化合物とを単独で添加してもよく、併用してもよい。

【0015】また、サリチル酸もしくはアルキルサリチル酸の金属塩、金属錯体としては、各種公知の物質のうち、特に3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸のクロムあるいは亜鉛錯体が好ましい。また、以上の着色剤や帯電制御剤は、トナー中での分散性、相溶性を改良するためにあらかじめ樹脂との前混練などによって予備分散処理、いわゆるマスターバッチ処理を行ってもよい。

【0016】一方、本発明で使用されるポリエステル樹脂は多価アルコールと多塩基酸とより成り、必要に応じてこれら多価アルコールおよび多塩基酸の少なくとも一方が3価以上の多官能成分（架橋成分）を含有するモノマー組成物を重合することにより得られる。以上において、ポリエステル樹脂の合成に用いられる2価のアルコールとしては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどのジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、その他を挙げることができる。これらのモノマーのうち、特にビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を主成分モノマーとして用いるのが好ましく、中でも1分子当たりのアルキレンオキシド平均付加数2~7の付加物が好ましい。

【0017】ポリエステルの架橋化に関する3価以上の多価アルコールとしては、たとえばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

【0018】一方、多塩基酸としては、たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、その他の2価の有機酸を挙げることができる。

(4)

5

【0019】ポリエステル<sup>5</sup>の架橋化に関する3価以上の多塩基酸としては、たとえば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、およびこれらの無水物、その他を挙げることができる。

【0020】これらのポリエステル樹脂は、通常の方法にて合成することができる。具体的には、反応温度(170~250℃)、反応圧力(5mmHg~常圧)などの条件をモノマーの反応性に応じて決め、所定の物性が得られた時点で反応を終了すればよい。これらのポリエステル樹脂においては、前記した通り、その軟化点(Sp)およびガラス転移温度(Tg)が前記の式①~④で表される範囲にあるものが使用され、それを具体的に第1図に示した。第1図でも明らかなように、本発明に関するポリエステル樹脂のSpは90~130℃であり、その中でも95~120℃のものがより好適である。また、Tgの範囲は、例えば軟化点が90℃の時50~65℃であり、軟化点が130℃の時60~75℃である。この場合、Spが前記範囲より低い場合は定着時のオフセット現象が発生し易く、前記範囲より高い場合は定着エネルギーが増大し、カラートナーでは光沢性や透明性が悪化する傾向にあるので好ましくない。また、Tgが前記範囲より低い場合はトナーの凝集塊や固着を生じ易く、前記範囲より高い場合は熱定着時の定着強度が低下する傾向にあるため好ましくない。Spは主として樹脂の分子量で調節でき、数平均分子量として好ましくは2000~20000、より好ましくは3000~12000とするのがよい。また、Tgは主として樹脂を構成するモノマー成分を選択することによって調節でき、具体的には酸成分として芳香族の多塩基酸を主成分とすることによりTgを高めることができる。すなわち、前述した多塩基酸のうち、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸などおよびこれらの無水物、低級アルキルエステルなどを主成分として用いるのが望ましい。

【0021】ポリエステル樹脂のSpはJIS K7210およびK6719に記載されるフローテスターを用いて測定した。具体的には、第2図に示すように、フローテスター(CFT-500、島津製作所製)を用いて約1gの試料を試料3を昇温速度3℃/min.で加熱しながら、面積1cm<sup>2</sup>のプランジャー1により30kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、孔径1mm、長さ10mmのダイ4から押し出す。これにより第3図に示すようなプ

6

ランジャーストローク-温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度を軟化点としたものである。

【0022】また、Tgの測定は示差走査熱量計(DSC)を用いて行った。一方、一般にポリエステル樹脂の酸価が高すぎる場合、安定した高帯電量を得ることが難しく、また高温高湿時における帯電安定性も悪化する傾向にあるので、本発明においてはその酸価を50KOHmg/g以下とするのがよく、より好ましくは30KOHmg/g以下となるよう調製するのがよい。酸価を前記範囲内に調節するための方法としては、樹脂合成時に使用するアルコール系および酸系のモノマーの添加割合を制御する方法の他、たとえばエステル交換法により酸モノマー成分をあらかじめ低級アルキルエステル化したものを用いて合成する方法やアミノ基含有グリコールなどの塩基性成分を組成中に添加することにより、残存酸基を中和する方法などが挙げられるが、これらに限らず公知のあらゆる方法を採用できることは言うまでもない。なお、ポリエステル樹脂の酸価は、JIS K0070の方法に準じて測定される。ただし、樹脂が溶媒に溶解しにくい場合はジオキサンなどの良溶媒を用いても差し支えない。

【0023】また、本発明に係わるトナーの樹脂として、本発明の性能を損なわない範囲内で他の公知の樹脂を混合使用することも可能である。例えば本発明以外のポリエステル樹脂、スチレンアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラル樹脂、スチレンブタジエン樹脂などが挙げられる。本発明に係わる非磁性トナーは、その粒子の表面に少なくとも1種の微粒子添加剤を含有する。これらは、トナー粒子の粘着性、凝集性、流動性などを改良するとともに、トナーとしての摩擦帯電性や耐久性などの改善を主たる目的とするものである。具体的には、平均の一次粒子径が0.001~5μm、特に好ましくは0.002~3μmの表面を処理されてもよい有機および無機微粒子が挙げられ、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレートやシリコン樹脂などを主成分とする樹脂ビーズ類、タルク、ハイドロタルサイトなどの鉱物類、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物などが挙げられる。

【0024】これらの中でも酸化珪素微粒子がより好ましく、その表面が疎水化処理された酸化珪素微粒子が特に望ましい。疎水化の方法としては、例えば酸化珪素微粒子とヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、ジメチルジクロルシランなどの有機珪素化合物などとを反応あるいは物理吸着させ、化学的に処理する方法が挙げられる。非磁性トナーに対するこれらの微粒子添加剤の添加割合は、重量比で100:0.01~10が好まし

(5)

7

く、特に100:0.05~5がより好ましい。

【0025】本発明に係わる非磁性トナーにおいては、その他の構成成分として、低分子量のポリエチレンやポリプロピレンなどの離型剤など、公知のいかなる物質をも含有させることが可能である。トナーの粒度としては、平均粒径で3~20 $\mu$ mが好ましく、さらには5~15 $\mu$ mがより好ましい。

【0026】本発明に係わる非磁性トナーは、従来公知の方法を含めて各種製造法で製造可能だが、一般的製造法としては次の例が挙げられる。

① 樹脂、帯電制御物質、着色剤および必要に応じて加えられる添加剤をヘンシェルミキサーなどで均一に分散する。

② 分散物をニーダー、エクストルーダー、ロールミルなどで溶融混練する。

③ 混練物をハンマーミル、カッターミルなどで粗粉砕した後、ジェットミル、I式ミルなどで微粉砕する。

④ 微粉砕物を分散式分級機、ジグザグ分級機などで分級する。

⑤ 場合により、分級物中にシリカなどをヘンシェルミキサーなどで分散する。

【0027】また、上記の製造法とは全く異なる方法として、たとえば懸濁重合法による製造が挙げられる。本発明に係わる非磁性トナーは、前述した通り、樹脂として軟化点とガラス転移温度とが特定の範囲の、換言すれば低軟化点でも高ガラス転移温度のポリエステル樹脂を用いるとともにトナー粒子表面には微粒子添加剤を含有させることにより、機械的なストレスに対する強度を高め、トナーの凝集性や融着性を抑制し、耐久性を向上させることを可能にするものである。

【0028】本発明のトナーは、電子写真における非磁性一成分現像方式による画像形成に有用である。以下に本発明のトナーを使用する画像形成方法について説明する。かかる画像形成方法は、薄層化させたトナーを潜像担持体に供給して潜像を現像する電子写真における非磁性一成分現像方式によるものである。なお、トナーの薄層化は、通常、トナー搬送部材、トナー層厚規制部材およびトナー補給補助部材を備え、かつ該補給補助部材と \*

8

\* トナー搬送部材ならびにトナー層厚規制部材とトナー搬送部材とがそれぞれ当接している装置を用いて行われる。

【0029】図面により、本発明の画像形成方法をさらに詳細に説明する。第4図は、本発明の画像形成方法の遂行に用いることのできる非磁性一成分トナーを使用した現像装置の一例を示す説明図である。図面において、トナーホッパー12に内蔵されている本発明のトナー11は、攪拌羽根10によりスポンジローラー（トナー補給補助部材）9に強制的に寄せられ、トナーはスポンジローラー9に供給される。そして、スポンジローラー9に取り込まれたトナーは、スポンジローラー9が矢印方向に回転することにより、トナー搬送部材7に運ばれ、摩擦され、静電的あるいは物理的に吸着し、トナー搬送部材7が矢印方向に強く回転し、スチール性の弾性ブレード（トナー層厚規制部材）8により均一なトナー薄層が形成されるとともに摩擦帯電する。その後、トナー搬送部材7と接触もしくは近接している静電潜像担持体6の表面に運ばれ、潜像が現像される。静電潜像はたとえば有機感光体に500VのDC帯電をした後、露光して得られる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り下記の実施例により限定されるものではない。なお、各実施例および比較例中、単に「部」とあるのはいずれも「重量部」を表すものとする。

ポリエステル樹脂1~4の製造

第1表に示す組成の材料をガラス製3リットルの四つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で窒素気流下、前半200℃常圧、後半220℃減圧にて攪拌しつつ反応を進めた。軟化点を測定しながら反応の状態を追跡し、所定の物性に達した時点で反応を停止させ、次いで室温まで冷却して各ポリエステル樹脂を得た。

【0031】

【表1】

表1. ポリエステル樹脂1~4の組成

ポリエステル No.	アルコール成分			酸成分		
	ジオールA	ジオールB	EG	TPA	IDSA	TMAA
1	1420g	—	—	670g	—	—
2	1420g	—	—	670g	—	60g
3	1070g	—	70g	670g	—	60g
4	710g	650g	—	500g	270g	100g

【0032】なお、表1中、アルコールおよび酸成分を略号・記号で表したが、それらは以下の原材料名を表すものとする。

ジオールA : ポリオキシプロピレン (2, 2)

—2, 2—ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

ジオールB : ポリオキシエチレン (2, 2) —

(6)

910

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン      \* TMAA      :      無水トリメリト酸  
EG      :      エチレングリコール      以上のポリエステル樹脂の物性値を表2に示す。  
TPA      :      テレフタル酸      【0033】  
IDSA      :      イソドデセニルコハク酸      \*      【表2】

表2. ポリエステル樹脂1-4の物性値

ポリエステルNo.	軟化点 (℃)	ガラス転移温度 (℃)
1	96	56
2	110	65
3	110	58
4	120	67

【0034】比較用ポリエステル樹脂5-8の製造      ※した時点で反応を停止させ、次いで室温まで冷却して各  
下記の表3に示される組成材料を用いる他は、前記のポ      ポリエステル樹脂を得た。  
リエステル樹脂の製造方法と全く同一にして反応を行っ      【0035】  
た。軟化点を測定しながら反応を進め、所定の物性に達 ※      【表3】

表3. 比較用ポリエステル樹脂5-8の組成

ポリエステル No.	アルコール成分			酸成分		
	ジオールA	ジオールB	EG	TPA	IDSA	TMAA
5	1070g	—	70g	—	470g	—
6	1420g	—	—	—	470g	60g
7	—	1440g	—	560g	—	—
8	—	1440g	—	560g	—	400g

【0036】なお、表3中、アルコールおよび酸成分を      ★FA      フマル酸  
略号・記号で表したが、それらは以下を除き表1と同義      表4にこれらのポリエステル樹脂の物性値を示す。  
である。      【0037】

ジオールC      :      水素添加ビスフェノールA      ★      【表4】

表4. 比較用ポリエステル樹脂5-8の物性値

ポリエステルNo.	軟化点 (℃)	ガラス転移温度 (℃)
5	90	47
6	110	52
7	111	74
8	135	65

【0038】実施例1-7および比較例1-4      【0039】  
表5に実施例1-7および比較例1-4のトナー組成を      【表5】  
一覧表にして示す。

(7)

表5. トナーの組成

実施例 比較例 No.	ポリエステル樹脂No.								帯電制御剤			着色剤			
	1	2	3	4	5	6	7	8	*1 アミノ基含 有ビニル系 コポリマー	*2 四級アンモニ ウム塩化 合物	*3 アルキルサ リチル酸の クロム錯体	*4 カーボンブ ラック	*5 キナクリド ン顔料	*6 銅フタロシ アニン顔料	*7 ベンジジン イエロー顔 料
実施例1	100								8	3		5			
実施例2		100									3	5			
実施例3		100									3		5		
実施例4		100									3			5	
実施例5		100									3				5
実施例6			100								3	5			
実施例7				100							3	5			
比較例1					100				8	3		5			
比較例2						100					3	5			
比較例3							100				3	5			
比較例4								100			3	5			

\*1: N,N-ジメチルアミノメチルアクリレート/スチレン共重合体(モノマ-重量比=5/95)

\*2: ベンジルトリブチルアンモニウムクロライドとナフトールスルホン酸との塩化合物

\*3: 3,5-ジターシャリーブチルサルチル酸のクロム錯体

\*4: 三菱カーボンブラック MA-100(三菱化成製)

\*5: C. I. Pigment Red 122

\*6: C. I. Pigment Blue 15:4

\*7: C. I. Pigment Yellow 17

【0040】トナーの作製法としては以下に行った。それぞれのトナーの材料をニーダーで熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。得られた微粉末を分級して粒径5~20 $\mu$ mを選別してトナーを得た。コールターカウンターによって測定された体積平均

粒径は、いずれも10 $\pm$ 0.5 $\mu$ mの範囲内であった。これらのトナー100部に対して、微粒子シリカ(アエロジルR-972、日本アエロジル社製)0.5部をヘンシェルミキサーで外添した。

【0041】これらのトナーを図1に示す現像装置を用いて、実写テストによる評価を行った。感光体として

(8)

13

は、正帯電性トナーの場合（実施例1および比較例1）はセレンドラムを、負帯電性トナーの場合（実施例2～7および比較例2～4）は有機光導電体を用い、いずれも反転現像法により現像した。この場合、トナーの耐久性を確認するため、約2万枚のランニングテストを行い、トナーの凝集および融着状態を顕微鏡で観察した。また、画像濃度の変化を反射濃度計を用いて測定し、さらに画質の変動を目視で見た。なお、定着はシリコンローラーを用いてオイルを供給しながら行い、定着スピード120mm/秒、定着温度は180℃で行い、トナーの定着強度について定着後のコピーのベタ部を二つ折りにしてトナーの接着状態を観察し、定着性の評価を行う\*

\*た。

【0042】評価結果をまとめて表6に示す。これによれば、本発明の非磁性一成分トナーを用いた画像形成方法は、高品位でかつ安定した画像が得られ、しかもトナーの凝集や融着がないので、トナーとしての耐久性にも優れる。また、トナーの定着性も良好である。一方、比較例によれば、現像スリーブや弾性ブレードへのトナーの融着に由来する画質の悪さが顕著であったり、定着強度の面で問題があるなど耐久性に乏しい。

【0043】

【表6】

表6: トナー評価結果

	2万枚実写特性							定着強度*2 (折り曲げ テスト)
	画像濃度変化			凝集・融着状態*1			画質の状態	
	初期	5千枚	2万枚	初期	5千枚	2万枚		
実施例1	1.80	1.84	1.88	○	○	○	2万枚まで初期 の画質を維持 し、問題なし	○
実施例2	1.67	1.65	1.69	○	○	○	〃	○
実施例3	1.45	1.50	1.46	○	○	○	〃	○
実施例4	1.35	1.38	1.40	○	○	○	〃	○
実施例5	1.55	1.55	1.52	○	○	○	〃	○
実施例6	1.66	1.63	1.66	○	○	○	〃	○
実施例7	1.40	1.38	1.36	○	○	○	〃	○
比較例1	1.87	1.34	1.12	○	×	×	約5千枚以降、 画像濃度ムラ が顕著	○
比較例2	1.58	1.10	0.97	○	×	×	約5千枚以降、 画像濃度ムラ が顕著	○
比較例3	1.33	1.28	1.24	○	○	○	2万枚まで初期 の画質を維持 し、問題なし	×
比較例4	1.27	1.29	1.21	○	○	○	〃	×

\*1: 評価基準は以下の通り

- 凝集塊や融着の発生が見られない
- ×

\*2: 評価基準は以下の通り

- トナーの剥離が発生しない
- ×

(9)

15

りである。本発明の非磁性一成分トナーにより、

(1) 長期にわたり連続使用した際も、初期の特性を維持し、トナーの凝集や帯電性の変化を起こさず、トナーフィルミングも発生しない。また、定着特性も良好である。

(2) 経時変化や高温高湿などの環境変化に対して影響を受けない高画質のコピーが得られる。

(3) 透明性や堅牢性に優れ、しかも良好な色相・彩度を有するカラートナーが得られ、カラー電子写真法に適用が可能である。

以上のように、本発明によれば容易に安定した高品質の画像が得られるので、本発明は工業的にきわめて有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は本発明に係わるポリエステル樹脂の軟化点とガラス転移温度の有効範囲の関係を表すグラフである

【図2】第2図はフローテスターの中心部分を示す概略の断面図である。

16

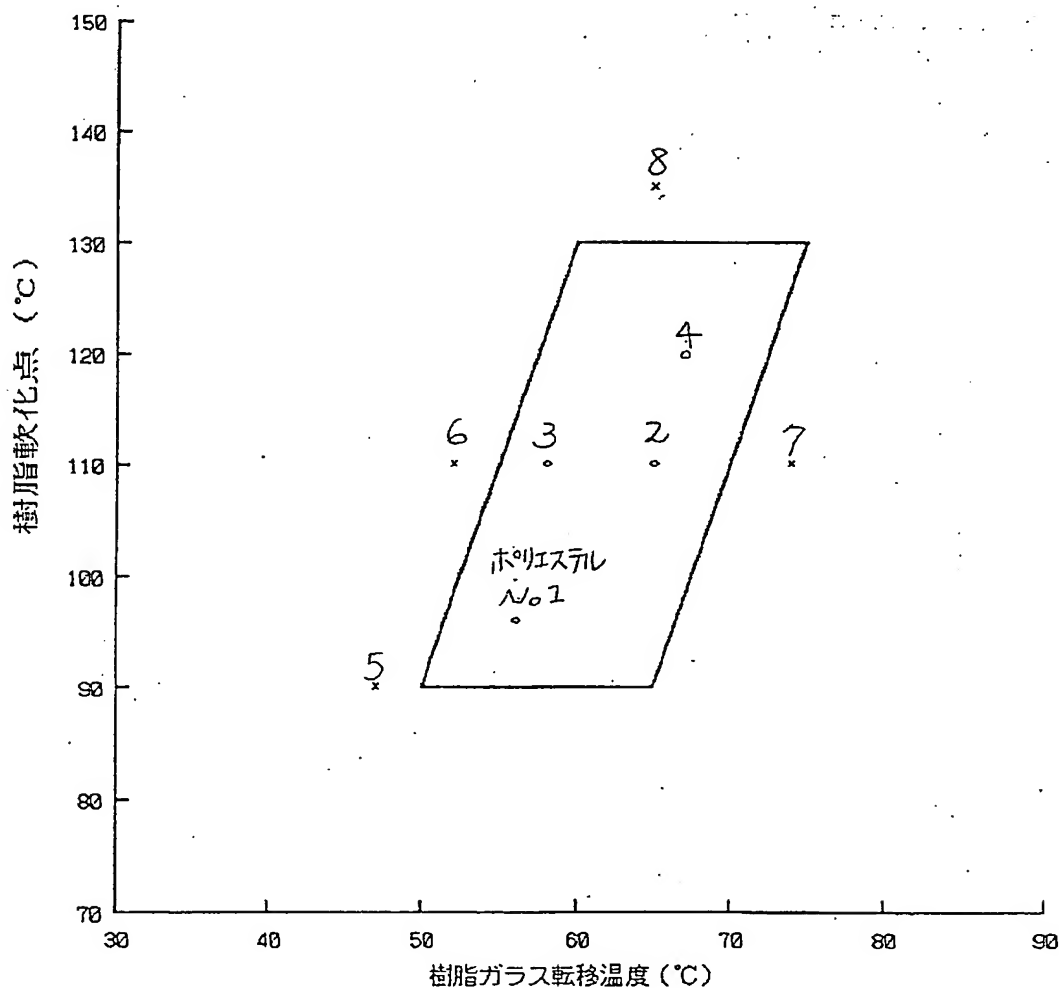
【図3】第3図はフローテスターのプランジーストローク（変位）—温度曲線である。

【図4】第4図は本発明のトナーを用いた本発明の方法の実施に有用な現像装置の一例を示す模式的な説明図である。

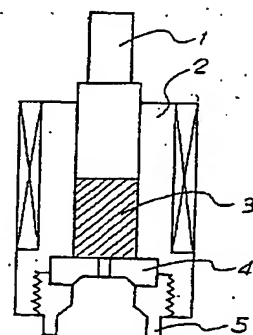
#### 【符号の説明】

- 1 プランジヤー
- 2 シリンダー
- 3 試料
- 4 ダイ
- 5 ダイ押さえ
- 6 静電潜像担持体
- 7 トナー搬送部材
- 8 弾性ブレード（トナー層厚規制部材）
- 9 スポンジローラー（トナー補給補助部材）
- 10 攪拌羽根
- 11 トナー
- 12 トナーホッパー

【図1】

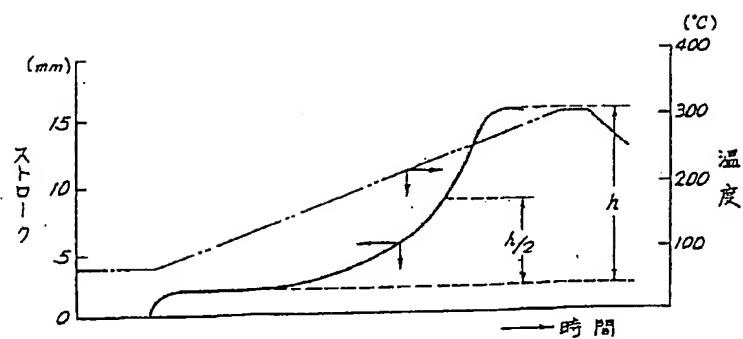


【図2】

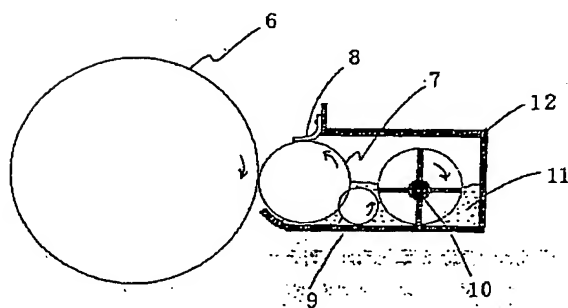


(10)

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 尾田 博文  
 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成  
 株式会社茅ヶ崎事業所内